

Reaktionen von Azidocobalt(III)-Chelatkomplexen mit Isocyaniden¹⁾

Wolf Peter Fehlhammer, Timm Kemmerich und Wolfgang Beck*

Institut für Anorganische Chemie der Universität München,
Meiserstr. 1, D-8000 München 2

Eingegangen am 13. April 1978

Azidochelatecobalt(III)-Verbindungen $N_3Co(chelat)B$ (**1a–e**) [chelate = z. B. Dianion von *N,N'*-*o*-Phenylenebis(salicylidenimine), $B = PPh_3$] setzen sich mit organischen Isocyaniden zu Tetrazolatokomplexen **3**, **4** mit Cobalt-Kohlenstoff-Bindung um. Mit 2-Isocyanethanol entstehen in Abhängigkeit vom Lösungsmittel, der *trans*-ständigen Base B und dem Chelatliganden Tetrazolato-(**9**, **10**) oder Azido-oxazolidin-2-yliden-Komplexe (**11**). Der Mechanismus der Bildung C-koordinierter Tetrazole aus Azidokomplexen und Isonitrilen wird diskutiert.

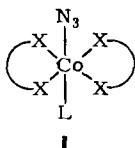
Reactions of Azidocobalt(III) Chelate Complexes with Isocyanides¹⁾

Azidochelatecobalt(III) complexes $N_3Co(chelate)B$ (**1a–e**) [chelate = e. g. dianion of *N,N'*-*o*-phenylenebis(salicylidenimine), $B = PPh_3$] react with organic isocyanides to give metal-carbon bonded tetrazolate complexes **3**, **4**. 2-Isocyanethanol affords tetrazolato- (**9**, **10**) or azido-oxazolidin-2-ylidene complexes (**11**), depending on the nature of the solvent, the *trans*-base B , and the chelate ligand. The mechanism of formation of C-coordinated tetrazoles from azido complexes and isonitriles is discussed.

Azidokomplexe von Palladium(II), Platin(II), Gold(I), Gold(III) und Quecksilber(II) setzen sich mit Isocyaniden unter milden Bedingungen zu C-5-koordinierten Tetrazolatokomplexen um²⁾.

Auch in Cobalt(III)-Chelatkomplexen vom Typ **1**³⁾ erweist sich der Azidligand als sehr reaktionsfreudig. Dipolarophile wie Nitrile oder Acetylenverbindungen werden unter Bildung *N*-koordinierter Tetrazolat- bzw. Triazolatligen aufgenommen; ein Triazolinkomplex entsteht durch 1,3-dipolare Cycloaddition von Maleinsäureester an Aminazidobis(dimethylglyoximato)cobalt(III), $N_3Co(Hdmg)_2NH_3$ ³⁾.

Im folgenden berichten wir über Reaktionen von Cobalt(III)-Azidverbindungen **1** mit den Isocyaniden Cyclohexylisocyanid, Benzhydrylisocyanid, (2-Isocyanethyl)tosylat, Bis(2-isocyanethyl)carbonat, 2-Isocyanethanol, 3-Isocyan-1-propanol und *N*-Isocandiisopropylamin.



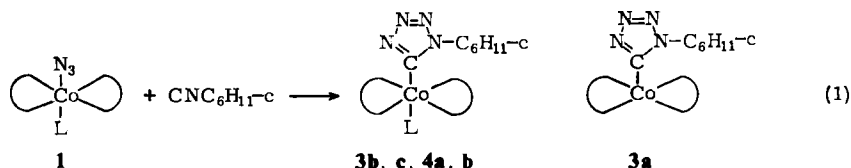
$X = N-$ bzw. $O-$ Donoren

$L =$ z. B. PPh_3 , py , N_3^-

I

Reaktionen mit Cyclohexylisocyanid

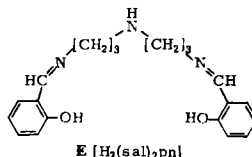
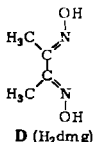
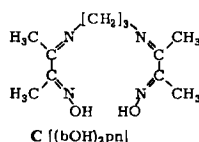
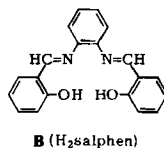
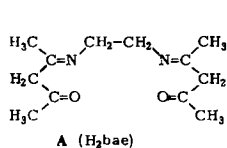
Die Azidokomplexe **1a–d** setzen sich bei Raumtemperatur mit Cyclohexylisocyanid zu den entsprechenden Tetrazolatokomplexen mit Cobalt-Kohlenstoff-Bindung um (vgl. Tab. 1), die charakteristisch lachsrosa bis tiefrot gefärbt sind (Gl. 1).



Tab. 1. Reaktionsprodukte der Umsetzung von Azidocobalt-Chelatkomplexen mit Cyclohexylisocyanid, Benzhydrylisocyanid und (2-Isocyanethyl)tosylat

Reaktionsprodukt ^{a)}		eingesetzte Verbindung ^{a)}	
2	$\text{N}_3\text{Co}(\text{bae})\text{CNR}$	1a	$\text{N}_3\text{Co}(\text{bae})\text{PPh}_3$
3a	$(\text{RN}_4\text{C})\text{Co}(\text{bae})$	1a	
3b	$(\text{RN}_4\text{C})\text{Co}(\text{bae})\text{py} \cdot 2 \text{CHCl}_3$	1b	$\text{N}_3\text{Co}(\text{bae})\text{py}$
3c	$(\text{RN}_4\text{C})\text{Co}(\text{salphen})\text{CNR} \cdot \text{CHCl}_3$	1c	$\text{N}_3\text{Co}(\text{salphen})\text{PPh}_3$
4a	$(\text{RN}_4\text{C})\text{Co}[(\text{bO})(\text{bOH})\text{pn}]\text{N}_3 \cdot \text{CHCl}_3$	1d	$(\text{N}_3)_2\text{Co}[(\text{bO})(\text{bOH})\text{pn}]$
4b	$(\text{Ph}_2\text{CHN}_4\text{C})\text{Co}[(\text{bO})(\text{bOH})\text{pn}]\text{N}_3 \cdot 1/2 \text{CHCl}_3$	1d	
4c	$[\rho\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3(\text{CH}_2)_2\text{N}_4\text{C}]\text{Co}[(\text{bO})(\text{bOH})\text{pn}]\text{N}_3 \cdot 1/4 \text{Et}_2\text{O}$	1d	
5	$\text{N}_3\text{Co}(\text{Hdmg})_2\text{CNR}$	1e	$\text{N}_3\text{Co}(\text{Hdmg})_2\text{py}$

a) R = $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{-c}$. H_2bae = *N,N'*-Bis(acetylaceton)ethyldiamin = *N,N'*-Ethylenbis(4-imino-2-pentanon) (**A**). $\text{H}_2\text{salphen}$ = *N,N'*-*o*-Phenylbis(salicylidenimin) = *N,N'*-Bis(2-hydroxyphenylmethyl)-*o*-phenyldiamin (**B**). $(\text{bOH})_2\text{pn}$ = *N,N'*-Propylenbis(biacetylminoxim) = *N,N'*-Bis(1-methyl-2-oxopropyliden)propyldiamin-dioxim (**C**). H_2dmg = Dimethylglyoxim (**D**). = 2,3-Butandion-dioxim (**D**).



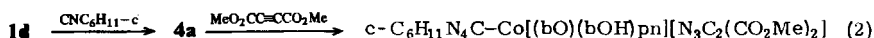
Einige dieser Komplexe fallen als Chloroformaddukte an. Triphenylphosphin als *trans*-Ligand (Base) wird stets abgespalten, wobei fünffach koordinierte basenfreie Komplexe bzw. sechsfach koordinierte Verbindungen mit Isonitril als Base erhalten werden. Pyridin als Base bleibt dagegen meist koordiniert (vgl. Tab. 1).

Bei Zugabe von Cyclohexylisocyanid zur Chloroformlösung von **1a** im Verhältnis 1:1 erfolgt sofort ein Farbumschlag von violett nach braun. Im IR-Spektrum der

Reaktions-Lösung tritt neben der $\nu(\text{NC})$ -Schwingung des freien Isonitrils bei 2168 cm^{-1} eine neue Absorption bei 2218 cm^{-1} für den koordinierten Isonitrilliganden auf; die $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ -Frequenz wird durch den Basenaustausch von 2015 nach 2025 cm^{-1} verschoben.

Durch Ausfällen mit Petrolether läßt sich das Substitutionsprodukt **2** isolieren, in dem Azid- und Isonitrilliganden unverändert nebeneinander *trans*-ständig auftreten. Erst bei Zugabe von weiterem Isonitril bildet sich langsam der Tetrazolatokomplex **3**.

Im Diazidokomplex **1d** reagiert auch bei großem Isonitrilüberschuß [Cyclohexylisocyanid, Benzhydrylisocyanid, (2-Isocyanethyl)tosylat] und nach langen Reaktionszeiten nur eine Azidgruppe (Tab. 1). Allerdings ist der zweite Azidligand noch reaktiv genug, um mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester nach mehrtägiger Reaktion das entsprechende koordinierte Triazol zu bilden³⁾ (Gl. 2).



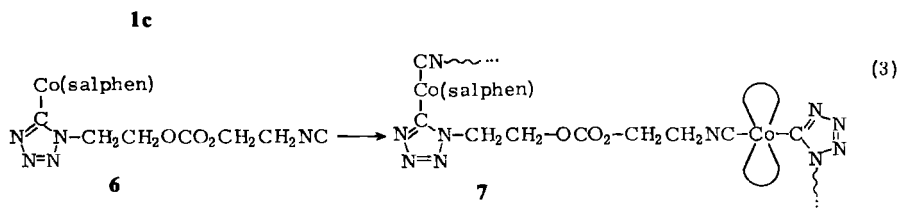
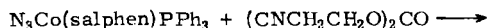
Mit den Azido-Cobaloximen $\text{N}_3\text{Co}(\text{Hdmg})_2\text{PPh}_3$ und $\text{N}_3\text{Co}(\text{Hdmg})_2\text{py}$ (**1e**) kommt es dagegen lediglich zum Basenaustausch.

Im Falle von $\text{N}_3\text{Co}(\text{sal})_2\text{pn}$ ⁴⁾ schließlich wird die unumgesetzte Ausgangsverbindung zurückerhalten.

Umsetzungen mit funktionellen Isonitrilen

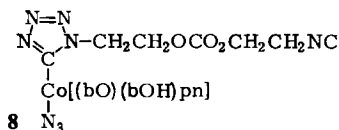
a) Bis(2-isocyanethyl)carbonat

Bei der Umsetzung von **1c** mit dem „zweiwertigen“ Bis(2-isocyanethyl)carbonat⁵⁾ reagiert unabhängig vom gewählten Molverhältnis jeweils nur eine Isonitrilfunktion zum Tetrazolatliganden (Gl. 3). Im IR-Spektrum des Produkts **6**, in dem wiederum der Triphenylphosphinligand fehlt, treten nebeneinander die typischen $\nu(\text{NC})$ -Absorptionen von freien (2153 cm^{-1}) und metallkoordinierten (2226 cm^{-1}) Isocyanguuppen auf, was mit der Annahme einer teilweisen Assoziation der Primärprodukte **6** zu **7** vereinbar ist.



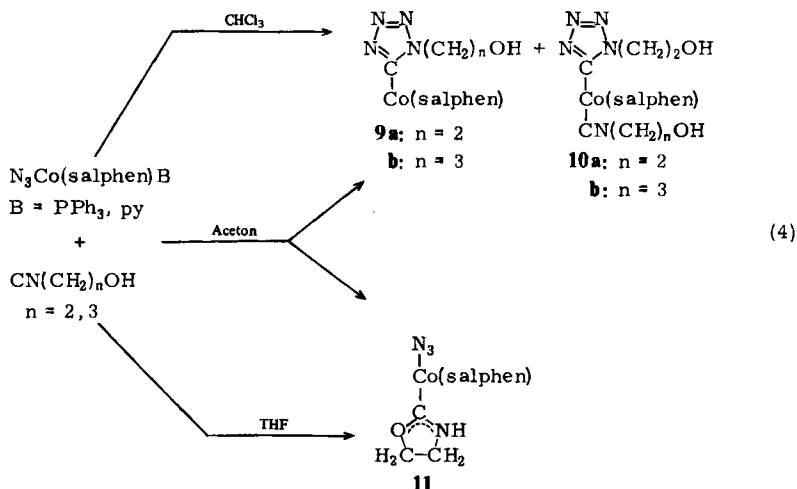
Auch mit dem Diisonitril $(\text{CNCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CO}$ kann wieder nur einer der beiden Azidliganden in **1d** zur Reaktion gebracht werden. Im Gegensatz zum Ph_3P -Liganden verbleibt der *trans*-ständige zweite Azidligand jedoch im Reaktionsprodukt **8**; eine Assoziation im Sinne von Gl. (3) ist damit blockiert.

Im IR-Spektrum von **8** wird dementsprechend auch nur eine intensive IR-Absorption bei 2155 cm^{-1} (nichtkoordinierte Isocyanguruppe) beobachtet.



b) Isocyanalkohole

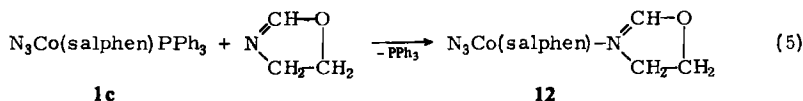
Je nach eingesetzter Metallkomponente bilden 2- und 3-Isocyanalkohole Isonitril-, *N,O*-Carben- oder Oxazolin-(Dihydrooxazin-)Komplexe⁶⁾. Mit den Azidokomplexen $\text{N}_3\text{Co}(\text{salphen})\text{B}$ ($\text{B} = \text{PPh}_3, \text{py}$) reagieren Isocyanalkohole in Abhängigkeit von ihrer Kettenlänge, der *trans*-ständigen Base, dem Chelatliganden und dem verwendeten Lösungsmittel zu drei verschiedenen Produkten **9**–**11** (Gl. 4).



In allen Fällen wird die Base *B* herausgespalten; die aus CHCl_3 -Lösung resultierenden C-Tetrazolatokomplexe kristallisieren entweder basenfrei (bzw. chloroformhaltig) (**9**) oder mit einem Isocyanalkohol-Liganden in der offenkettigen Form (**10**). Mit $\text{CNCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ in Aceton wird daneben auch der schwerlösliche Azido-carbenkomplex **11** erhalten, der in Tetrahydrofuran schließlich einziges Reaktionsprodukt ist.

Insgesamt fällt auf, daß keine Verbindung isoliert wurde, in der *N,O*-Carben- und C-Tetrazolatliganden nebeneinander vorliegen. Die intramolekulare Carbenaddition des 2-Hydroxyethylisocyanids zum Oxazolidin-2-yliden kann in diesen Komplexen offenbar nur in Konkurrenz zur ebenfalls raschen Cycloaddition an die Azidgruppe erfolgen. Damit ist klar, daß der viel langsamer verlaufende Ringschluß des 3-Isocyan-1-propanols zum Dihydrooxazin-2-yliden-Sechsring⁶⁾ hier ohne Chancen ist.

Daß mit **11** tatsächlich der Carbenkomplex und nicht der isomere *N*-koordinierte Oxazolincomplex erhalten wurde, läßt sich über dessen Synthese durch Basenaustausch von Triphenylphosphin gegen 2-Oxazolin beweisen (Gl. 5).



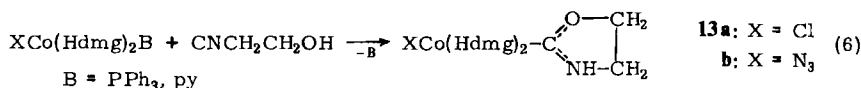
Während der Carbenkomplex **11** – wie alle Salphencobalt-Komplexe mit Metall – C-Bindung – leuchtend rot ist, weist **12** eine dunkelbraune Farbe auf, die etwa der des entsprechenden Pyridinkomplexes gleicht. Auch die IR-Spektren von **11** und **12** unterscheiden sich deutlich (Tab. 2). Allerdings ist eine zweifelsfreie Zuordnung der zu erwartenden Carbenabsorptionen im Spektrum von **11** wegen der zahlreichen intensiven Banden des Salphen-Chelatliganden nicht möglich.

Tab. 2. Charakteristische IR-Absorptionen [cm^{-1}] von Komplexen des Typs $\text{N}_3\text{Co}(\text{salphen})\text{B}$

Komplex	B	$\nu_{\text{as}}\text{N}_3$	Sonstige IR-Banden	
1c	PPh_3 py	2007 2013		
12	2-Oxazolin	2014	1634 ($\nu_{\text{C}=\text{N}}$)	
11	Oxazolidin-2-yliden	2024	3356 (ν_{NH})	1488 $\nu_{\text{as}}(\text{N}-\text{C}-\text{O})?$ 1103 $\nu_{\text{s}}(\text{N}-\text{C}-\text{O})?$

Eine Stütze erwächst der in Tab. 2 getroffenen Zuordnung jedoch aus den Spektren der Carbenkomplexe **13**, die Biacetyldioxim (Dimethylglyoxim) als Chelatliganden enthalten. Durch Vergleich mit dem IR-Spektrum der Triphenylphosphin-Ausgangsverbindung werden die starken Banden bei 3502, 1400, 1175 und 1086 cm^{-1} nach Lage und Zahl als die $\nu(\text{NH})$ -, $\nu_{\text{as}}(\text{N}-\text{C}-\text{O})$ -, $\nu(\text{NH})$ - und $\nu_{\text{s}}(\text{N}-\text{C}-\text{O})$ -Absorptionen der Metallcarben-Gruppierung identifiziert.

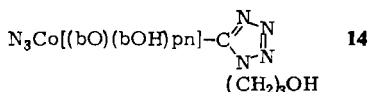
Die Komplexe **13** sind aus Chloro- (bzw. Azido-)cobaloximen und 2-Isocyanethanol in Chloroform zugänglich (Gl. 6).



In rascher Reaktion, die von einem Farbumschlag von braun nach gelb begleitet ist, wird auch hier die Base ($\text{B} = \text{PPh}_3, \text{py}$) durch den cyclischen *N,O*-Carbenliganden ersetzt.

Die an den Salphen- und Dimethylglyoxim-chelatkomplexen **11** und **13** praktisch momentan verlaufende Isomerisierung 2-Isocyanethanol \rightarrow Oxazolidin-2-yliden spiegelt die hohe Aktivierung gegenüber Nucleophilen wider, die die Isocyangruppe bei ihrer Koordination an das dreiwertige Cobalt erfährt. Auf eine erhebliche Aktivierung war bereits aus den $\Delta\nu(\text{NC})$ -Werten [$\Delta\nu(\text{NC}) = \nu(\text{NC})_{\text{Komplex}} - \nu(\text{NC})_{\text{freies Isocyanid}}$] der verschiedenen Cobalt(III)-Isocyanidkomplexe (z. B. **2**, **3c**, **5**) zu schließen, die im Mittel mehr als 50 Wellenzahlen betragen⁷⁾. Damit sollten an koordiniertes Isocyanid in Cobalt(III)-Komplexen auch *intermolekulare* Additionen z. B. von Aminen möglich sein. Dies konnten *Balch* und *Mitarbb*.⁸⁾ in der Tat bestätigen und eine Reihe von Bis(amino)carben-Cobalt(III)-Verbindungen darstellen. Im Zusammenhang mit der Bildungsfreudigkeit solcher Carbenkomplexe ist besonders die Stabilität von Cobalt(III)-Kohlenstoffbindungen hervorzuheben, wie sie auch im natürlichen Coenzym B_{12} angetroffen werden⁹⁾.

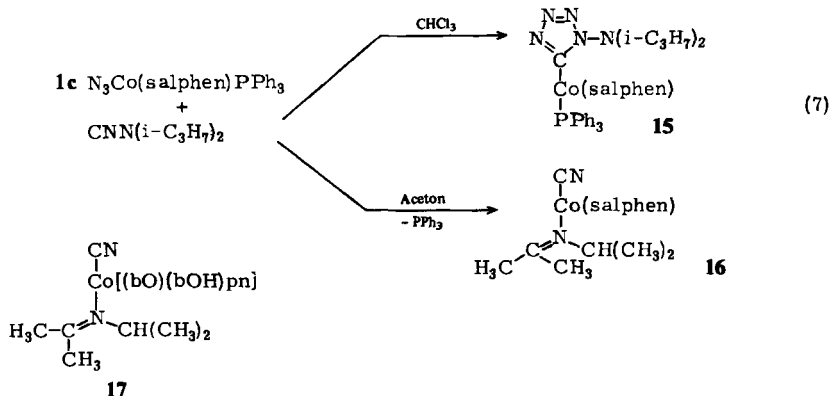
Ohne konkurrierende Carbenkomplexbildung entsteht aus **1d** und 3-Hydroxypropylisocyanid die orangefarbene Tetrazolato(azido)cobalt(III)-Chelatverbindung **14**.



c) Umsetzungen mit *N*-Isocyanaminen

Für die Zersetzung der thermolabilen *N*-Isocyanidalkylamine $\text{R}_2\text{N}-\text{N}\equiv\text{C}$ konnten *Bredereck* et al.¹⁰⁾ einen intermolekularen HCN-Eliminierungs-/HCN-Additionsprozeß wahrscheinlich machen, in dessen Verlauf eine Schiffbase und $\text{R}_2\text{N}-\text{N}=\text{C}(\text{H})\text{CN}$ gebildet werden. Ein solcher Zerfallsweg, der das freie Elektronenpaar am Isonitrilkohlenstoff miteinbezieht, ist für die deutlich stabileren Isocyanaminkomplexe¹¹⁾ nicht mehr gangbar. Als Zerfallsprodukte werden jetzt Cyano-komplexe isoliert.

Die Einwirkung von *N*-Isocyanaminen auf Azidocobalt-Chelatkomplexe führt in Abhängigkeit vom Lösungsmittel zu verschiedenen Produkten: Während in Chloroform der erwartete 1-Amino-5-tetrazolato-Komplex **15** entsteht, liefert die Umsetzung von $\text{N}_3\text{Co}(\text{salphen})\text{PPh}_3$ (**1c**) mit Diisopropylaminoisocyanid in Aceton einen Cyano-komplex **16**, der offenbar auch noch die Schiffbase als Liganden enthält (Gl. 7).



Eine Bande bei 1776 cm^{-1} im Spektrum von **16** ordnen wir der $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Bande des Ketiminliganden zu; der Cyanoligand absorbiert bei 2160 cm^{-1} . Ein zu **16** identisches Produkt wird aus dem pyridinsubstituierten Komplex $\text{N}_3\text{Co}(\text{salphen})\text{py}$ und $\text{CNN}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_2$ erhalten.

Der Diazidokomplex **1d** reagiert mit *N*-Isocyanidiisopropylamin rasch unter heftiger Stickstoffentwicklung. Analysenwerte (Tab. 4) und IR-Spektrum (2218 Sch , 2190 , 2168 , 2138 Sch , cm^{-1}) des rotbraunen Pulvers sprechen für einen Cyano-Komplex **17**, der als *trans*-Base ebenfalls die Schiffbase ($\nu\text{ C}=\text{N} = 1765\text{ cm}^{-1}$) enthält.

Diskussion des Reaktionsmechanismus

Für die Bildung C-koordinierter Tetrazole aus Azidokomplexen und Isonitrilen lassen sich grundsätzlich mehrere Mechanismen diskutieren, die jedoch folgenden Befunden Rechnung tragen müssen:

1. Die Umsetzungen von Isonitrilen mit Azidokomplexen laufen unter wesentlich milderen Bedingungen ab als mit organischen Aziden¹²⁾ oder mit Stickstoffwasserstoffsäure¹³⁾.

2. Während die Addition von Nucleophilen (z. B. von Aminen¹⁴⁾) an Isonitrilkomplexe dann schnell verläuft, wenn das *koordinierte* Isonitril eine elektronenziehende Seitenkette trägt, erfolgt die Tetrazolatokomplexbildung aus d⁸-Azidokomplexen wie (Ph₃P)₂M(N₃)₂ (M = Pd^{II}, Pt^{II}) oder AsPh₄[Au(N₃)₄] und *freien* Isonitrilen *umgekehrt* um so rascher, je elektronenreicher das Isonitril ist²⁾. Andererseits reagieren Alkine³⁾ und Nitrile^{3,15)} im Sinne einer 1,3-dipolaren Cycloaddition mit Azidokomplexen um so leichter, je elektronenärmer die Mehrfachbindung ist.

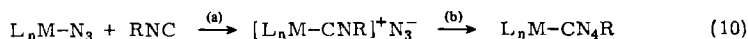
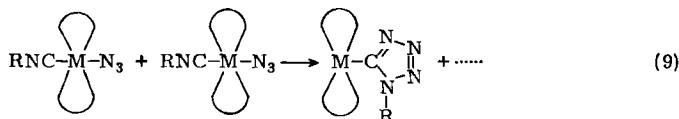
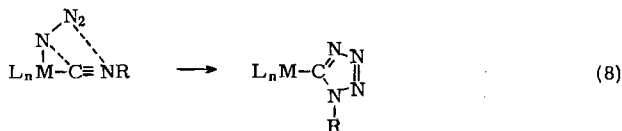
3. Die Reaktivität des Azidliganden wird entscheidend vom *trans*-ständigen Liganden beeinflusst: beispielsweise wirkt ein *trans*-Isonitrilligand auf den Azidliganden aktivierend, während starke Donatoren in *trans*-Stellung – etwa ein N,O-Carben (vgl. b)) oder ein bereits gebildetes Tetrazolat die Reaktion offenbar unterbinden¹⁶⁾.

Insofern überrascht es nicht, daß in der Mehrzahl der untersuchten Fälle der erste Reaktionsschritt in der Substitution der *trans*-ständigen Base durch das Isonitril besteht. Erst hierdurch werden offenbar die Voraussetzungen für die Ringschlußreaktion geschaffen. Kann diese Substitution nicht erfolgen, wie im Falle von N₃Co[(sal)₂pn]¹⁷⁾ mit fünfzähni-gem Chelatliganden, ist auch die Reaktion des Azidliganden mit Isonitril blockiert.

4. Auf der anderen Seite folgt aus der Isolierbarkeit des Substitutionsproduktes 2, das auch nach 30-tägigem Stehenlassen in Chloroformlösung bei Raumtemperatur keinerlei Veränderung aufweist, daß Koordination des Isonitrils in Azidokomplexen *allein* für die Tetrazolatbildung nicht ausreicht: Erst in Gegenwart von *überschüssigem* Isonitril reagiert 2 zum entsprechenden C-Tetrazolato-Komplex 3a.

5. Auch ein Einfluß der Chelatliganden läßt sich feststellen: Im Gegensatz zu den Umsetzungen mit 1a – c (salphen- und bae-Chelatliganden) bleibt die Reaktion der entsprechenden Azidocobaloxime N₃Co(Hdmg)₂B (B = PPh₃, py) mit Isonitrilen auf der Stufe des Substitutionsproduktes 5 stehen.

Sämtliche Befunde 1. – 5. machen deutlich, daß das Metall an der Tetrazolatbildung nach Gl. (1) einen erheblichen Anteil hat. Die für den nucleophilen Angriff des Azidliganden am Isonitril unerläßliche Aktivierung des Isonitrils wird durch seine Koordination an ein elektropositives Metallzentrum erreicht¹⁸⁾. Eine sich hieran anschließende intramolekulare Cycloaddition zwischen komplexgebundenem Azid und koordiniertem Isonitril im Sinne von (8) kommt im Falle der hier beschriebenen Cobalt(III)-Chelatverbindungen, wo die beiden potentiellen Reaktionspartner stets in *trans*-Position zueinander stehen, nicht in Betracht¹⁹⁾. Auch eine Erhöhung der Koordinationszahl auf >6 durch ein zweites, in *cis*-Position eintretendes Isonitril ist in diesen Systemen aus sterischen Gründen unwahrscheinlich. Ebenso auszuschließen ist eine *intermolekulare* Weiterreaktion der stabilen Substitutionsprodukte 2 nach Gl. (9).



Dagegen kann man annehmen, daß aus dem Primärprodukt **2** bzw. aus dem jeweiligen Ausgangs-Azidkomplex durch überschüssiges Isonitril zunächst Azid-Ionen herausgespalten werden, die dann in einer Folgereaktion mit den metallaktivierten Isonitrilliganden zum Tetrazolat zusammentreten (Gl. 10). Tatsächlich wurde bereits gezeigt, daß einige kationische Isonitrilplatin-komplexe mit dem freien Azid-Ion glatt zu Tetrazolatokomplexen reagieren²⁰. Leitfähigkeitsmessungen an Reaktionslösungen aus neutralen Azidokomplexen und überschüssigem Isonitril konnten allerdings das ionische Zwischenprodukt **18** nicht bestätigen. Nimmt man jedoch an, daß (a) (Gl. 10) geschwindigkeitsbestimmender Schritt ist (wofür insbesondere die Reaktivitätsabstufung Alkylisocyanid > Arylisocyanid spricht), tritt **18** ohnehin nur in geringer Stationärkonzentration auf. Möglicherweise kommt es aber im Verlauf von (a) gar nicht zur Ausbildung getrennter Ionen, und **18** liegt als Ionenpaar vor.

Auf eine der Cycloaddition (b) vorgeschaltete Substitution (a) des Azidliganden durch das Isonitril läßt im übrigen auch der beobachtete Einfluß der *trans*-Base schließen: Die zur Rückbindung befähigten Liganden (Triphenylphosphin, Isonitril, Pyridin) üben auf die Metall-Azid-Bindung einen stärker labilisierenden *trans*-Effekt aus, als die N,O-Carben- und C-Tetrazolato-Liganden mit fast ausschließlichem Donorcharakter^{21,22}. Daß andererseits ein Azidokomplex mit *trans*-ständigen Tetrazolatliganden ohne weiteres noch zur Aufnahme eines *Alkins* befähigt ist (vgl. Gl. 2), unterstreicht einmal mehr die Verschiedenartigkeit der Mechanismen beider Cycloadditionsreaktionen.

Experimenteller Teil

Über die Darstellung der hier eingesetzten Azidocobalt-Chelatkomplexe **1** wird an anderer Stelle berichtet³).

Umsetzungen von Azidocobalt-Chelatkomplexen mit Isocyaniden

Allgemeine Vorschrift A: Die Lösungen von **1** – 2 mmol der Azidokomplexe **1** werden im angegebenen Molverhältnis (Tab. 3) mit dem jeweiligen Isocyanid versetzt und gerührt. Nach Reaktionszeiten von wenigen min bis zu mehreren Tagen bei Raumtemp. wird im allgemeinen zuerst filtriert und dann das Produkt mit Petrolether vollständig ausgefällt. Stärker verdünnte Reaktionslösungen tropft man zweckmäßig unter starkem Rühren zu überschüssigem Petrolether. Der zumeist mikrokristalline Niederschlag wird anschließend auf einer Fritte gesammelt, mit Ether und Petrolether gewaschen und i. Hochvak. getrocknet (Tab. 4).

Vorschrift B: Wenn das Reaktionsprodukt im Reaktionsmedium schwerlöslich ist, wird es abfiltriert, mehrmals mit Lösungsmittel (CHCl₃, Aceton) gewaschen und i. Hochvak. getrocknet.

Vorschrift C: Der entstandene Niederschlag (= Carbenkomplex) wird abgetrennt und nach B weiterbehandelt. Mit dem Filtrat (enthält Tetrazolatokomplex) wird wie unter A verfahren.

N₃Co(salphen)(2-Oxazolin) (12**):** **1c** wird mit der zweifachen molaren Menge 2-Oxazolin in Chloroform 20 min zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der entstandene Niederschlag abfiltriert und mit CHCl₃ und Petrolether (Sdp. 40 – 60 °C) gewaschen. Trocknen i. Hochvak. ergibt ein feinkristallines, dunkelbraunes Produkt mit 96% Ausbeute.

Tab. 3. Umsetzung von Azidokobalt-Chelatkomplexen **1** mit Isonitrilen: Reaktionsprodukte, Reaktionsbedingungen, Ausbeuten

Produkt	Farbe/ Aussehen	Mol- ver- hältnis	Ausgangs- komplex ^{b)} Isonitril	Lösungs- mittel	Reakt.- zeit	Auf- arbei- tung ^{a)}	Aus- beute (%)
Substitutionsprodukte							
2	messingfarbene Blättchen	1:2	1a CNC ₆ H ₁₁ -c	CHCl ₃	5 min	A	93
5	hellbraunes Pulver	1:1.5	1e CNC ₆ H ₁₁ -c	CHCl ₃	1 d	A	87
Tetrazolatokomplexe							
3a	lachsrosa Pulver	1:2	1a CNC ₆ H ₁₁ -c	CHCl ₃	6 d	A	63
3b	rosarot, mikrokrist.	1:2.5	1b CNC ₆ H ₁₁ -c	CHCl ₃	10 d	A	92
3c	leuchtend rot mikrokrist.	1:2.5	1c CNC ₆ H ₁₁ -c	CHCl ₃	5 d	B	86
4a	gelb	1:2.5	1d CNC ₆ H ₁₁ -c	CHCl ₃	15 d	A	85
4b	dunkelgelb, mikrokrist.	1:3	1d CNCHPh ₂	CHCl ₃	21 d	A	69
4c	orangegelbe Nadeln	1:1.5	1d CNCH ₂ CH ₂ OTos ^{c)}	CHCl ₃	14 d	A	78
6	rot (Schmp. 228 °C)	1:1	1c [CN(CH ₂) ₂ O] ₂ CO	CHCl ₃	3 d	A	95
8	gelbes Pulver	1:1.5	1d [CN(CH ₂) ₂ O] ₂ CO	CHCl ₃	5 d	A	58
9a	hellrot	1:2.5	N ₃ Co(salphen)py CN(CH ₂) ₂ OH	Aceton	5 d	C	47 ^{d)}
9a + 1/2 CHCl ₃	hellrotes Pulver	1:2.5	1c CN(CH ₂) ₂ OH	CHCl ₃	3 d	A ^{e)}	79
9b	rotes Pulver	1:2.5	1c CN(CH ₂) ₃ OH	CHCl ₃	12 d	B	54
10a	leuchtend rot	1:2.5	N ₃ Co(salphen)py CN(CH ₂) ₂ OH	CHCl ₃	5 d	A	71
10b	rotes Pulver	1:2.5	1c CN(CH ₂) ₃ OH	Aceton	15 d	B	42
14	leuchtend orangegelbe Krist.	1:2.5	1d CN(CH ₂) ₃ OH	CHCl ₃	7 d	A	96
15	dunkel-rotbraunes Pulver	1:2	1c CNN(i-C ₃ H ₇) ₂	CHCl ₃	10 d	A	46
Carbenkomplexe							
11	orangerot	1:2	1c CN(CH ₂) ₂ OH	THF	3 d	B	83
13a	orange, mikrokrist.	1:1.5	ClCo(Hdmg) ₂ PPh ₃ CN(CH ₂) ₂ OH	CHCl ₃	5 min	B ^{e)}	79
13b	gelbes Pulver	1:1.5	N ₃ Co(Hdmg) ₂ PPh ₃ CN(CH ₂) ₂ OH	CHCl ₃	10 min	B ^{e)}	83
Sonstige							
16	dunkelbraun	1:2	1c CNN(i-C ₃ H ₇) ₂	CHCl ₃	10 d	A	59
17	dunkelrotbraun	1:2.5	1d CNN(i-C ₃ H ₇) ₂	CHCl ₃	3 d	A	23

a) A = Allgemeine Vorschrift, B = Vorschrift B (vgl. Text). – b) Vgl. Tab. 1. – c) Tos = *p*-Tolylsulfonyl. – d) Als Nebenprodukt (24%) entsteht 11 · Aceton. – e) Nach Isonitrilzugabe erstarrte die Reaktionslösung gallertartig; in diesem Fall wurde weiteres Lösungsmittel zugegeben.

Tab. 4. Analysen

	Verbindung	Summenformel (Molmasse)	Analyse		
			C	H	N
2	$N_3Co(bae)CNC_6H_{11}$	$C_{19}H_{29}CoN_6O_2$ (432.4)	Ber. 52.78 Gef. 51.69	6.76 6.24	19.44 19.27
3a	$(C_6H_{11}N_4O)Co(bae)$	$C_{19}H_{29}CoN_6O_2$ (432.4)	Ber. 52.78 Gef. 52.63	6.76 7.18	19.44 19.12
3b	$(C_6H_{11}N_4O)Co(bae)py \cdot 2 CHCl_3$	$C_{26}H_{36}Cl_6CoN_4O_2$ (750.3, gef. 730.5 ^{a)})	Ber. 41.62 Gef. 41.13	4.84 5.00	13.07 13.28
3c	$(C_6H_{11}N_4O)Co(salphen)CNC_6H_{11} \cdot CHCl_3$	$C_{35}H_{37}Cl_3CoN_7O_2$ (753.0)	Ber. 55.83 Gef. 56.03	4.95 5.12	13.02 12.44
4a	$(C_6H_{11}N_4O)Co[(bO)(bOH)pn]N_3 \cdot CHCl_3$	$C_{19}H_{31}Cl_3CoN_{11}O_2$ (610.8)	Ber. 37.36 Gef. 36.97	5.12 5.43	25.22 25.01
4b	$[(C_6H_5)_2CHN_4Cl]Co[(bO)(bOH)pn]N_3 \cdot 1/2 CHCl_3$	$C_{25.5}H_{30.5}Cl_{1.5}CoN_{11}O_2$ (635.2)	Ber. 48.22 Gef. 47.32	4.84 5.91	24.26 23.68
4c	$[p-CH_3C_6H_4SO_3(CH_2)_2N_4Cl]Co[(bO)(bOH)pn]N_3$ $1/4 (C_3H_5)_2O$	$C_{22}H_{32.5}CoN_{11}O_{3.25}S$ (626.1)	Ber. 42.21 Gef. 41.88	5.23 5.08	24.61 23.97
5	$N_3Co(Hdmg)_2CNC_6H_{11}$	$C_{15}H_{25}CoN_8O_4$ (440.3)	Ber. 40.91 Gef. 41.32	5.72 6.03	25.45 24.73
6	$(CNC_2H_4OCO)_2C_2H_4N_4O)Co(salphen) \cdot 1/2 CHCl_3$	$C_{71.5}H_{22.5}Cl_{1.5}CoN_7O_5$ (643.1)	Ber. 51.36 Gef. 51.49	3.53 3.78	15.24 15.10
9a	$(HOC_2H_4N_4O)Co(salphen) \cdot 1/2 CHCl_3$	$C_{23.5}H_{19.5}Cl_{1.5}CoN_6O_3$ (546.1)	Ber. 51.69 Gef. 51.53	3.60 3.91	15.39 15.33
9b	$[HO(CH_2)_3N_4Cl]Co(salphen) \cdot 1/2 CHCl_3$	$C_{24.5}H_{21.5}Cl_{1.5}CoN_6O_3$ (560.1)	Ber. 52.54 Gef. 51.17	3.87 3.30	15.00 14.42

Tab. 4 (Fortsetzung)

	Verbindung	Summenformel (Molmasse)	Analyse C H N
10a	$[\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{N}_4\text{C}]\text{Co}(\text{salphen})\text{CN}(\text{CH}_2)_2\text{OH} \cdot 1/3 \text{CHCl}_3$	$\text{C}_{26,3}\text{H}_{24,3}\text{ClCoN}_7\text{O}_4$ (596.8)	Ber. 52.93 4.10 16.43 Gef. 53.68 3.57 16.04
10b	$[\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{N}_4\text{C}]\text{Co}(\text{salphen})\text{CN}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$	$\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{CoN}_7\text{O}_4$ (585.5)	Ber. 57.44 4.82 16.75 Gef. 56.11 4.31 16.23
11	$\text{N}_3\text{Co}(\text{salphen})\text{CNH}(\text{CH}_2)_2\text{O} \cdot \text{THF}$	$\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{CoN}_6\text{O}_4$ (558.5)	Ber. 58.07 4.87 15.05 Gef. 57.38 4.10 15.08
12	$\text{N}_3\text{Co}(\text{salphen})\text{NCHOCH}_2\text{CH}_2$	$\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{CoN}_6\text{O}_3$ (486.4)	Ber. 56.80 3.94 17.28 Gef. 56.16 4.61 16.71
13a	$\text{ClCo}(\text{Hdmg})_2\text{CNH}(\text{CH}_2)_2\text{O}$	$\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{ClCoN}_5\text{O}_3$ (395.7)	Ber. 33.39 4.84 17.70 Gef. 32.22 5.07 16.38
13b	$\text{N}_3\text{Co}(\text{Hdmg})_2\text{CNH}(\text{CH}_2)_2\text{O}$	$\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{CoN}_8\text{O}_3$ (402.3)	Ber. 32.85 4.76 27.86 Gef. 32.17 4.90 26.76
14	$[\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{N}_4\text{C}]\text{Co}[(\text{bo})(\text{boH})\text{pn}]\text{N}_3$	$\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{CoN}_{11}\text{O}_3$ (467.4)	Ber. 38.55 5.61 32.97 Gef. 38.11 5.60 32.00
15	$\{[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_2\text{NN}_4\text{C}]\text{Co}(\text{salphen})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \cdot \text{CHCl}_3$	$\text{C}_{46}\text{H}_{44}\text{Cl}_3\text{CoN}_7\text{O}_2\text{P}$ (923.2)	Ber. 59.85 4.80 10.62 Gef. 58.67 5.25 11.05
16	$\text{NCCo}(\text{salphen})\text{N}[\text{C}(\text{CH}_3)_2]\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \cdot 1/2 \text{CHCl}_3$	$\text{C}_{27,5}\text{H}_{27,5}\text{Cl}_{1,5}\text{CoN}_4\text{O}_2$ (558.2)	Ber. 59.18 4.97 10.04 Gef. 60.10 5.19 10.34
17	$\{\text{NCCo}[(\text{bo})(\text{boH})\text{pn}]\text{N}[\text{C}(\text{CH}_3)_2]\text{CH}(\text{CH}_3)_2\}\text{CN} \cdot \text{CHCl}_3$	$\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{Cl}_3\text{CoN}_7\text{O}_2$ (569.8)	Ber. 42.16 6.01 17.21 Gef. 41.92 6.45 17.92

a) Osmometr. in CHCl_3 .

Literatur

- 1) L. Mitteilung über Pseudohalogeno-Metallverbindungen; XLIX. Mitteil.: *W. Beck, W. Rieber und H. Kirmaier*, *Z. Naturforsch.*, Teil B **32**, 528 (1977).
- 2) *W. Beck, K. Burger und W. P. Fehlhammer*, *Chem. Ber.* **104**, 1816 (1971).
- 3) *P. Kreutzer, Ch. Weis, H. Boehme, T. Kemmerich, W. Beck, C. Spencer und R. Mason*, *Z. Naturforsch.*, Teil B **27**, 745 (1972); *T. Kemmerich*, Dissertation, Univ. München 1975; *W. Beck und T. Kemmerich*, *Z. Naturforsch.*, Teil B, im Druck.
- 4) $H_2(sal)_2pn$ = Dipropylenbis(salicylidenimin)amin (E).
- 5) *I. Ugi, U. Fetzer, U. Eholzer, H. Knupfer und K. Offermann*, *Angew. Chem.* **77**, 492 (1965); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **4**, 472 (1965).
- 6) *K. Bartel und W. P. Fehlhammer*, *Angew. Chem.* **86**, 588 (1974); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **13**, 600 (1974).
- 7) *J. Chatt, R. L. Richards und G. H. D. Royston*, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 1433.
- 8) *D. J. Doonan, J. E. Parks und A. L. Balch*, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 2129 (1976).
- 9) *G. N. Schrauzer*, *Acc. Chem. Res.* **1**, 97 (1968); *Angew. Chem.* **89**, 239 (1977); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **16**, 233 (1977); *D. G. Brown*, *Progr. Inorg. Chem.* **18**, 177 (1973).
- 10) *H. Bredereck, B. Föhlisch und K. Walz*, *Liebigs Ann. Chem.* **686**, 92 (1965).
- 11) *W. P. Fehlhammer*, Habilitationsschrift, Univ. München 1976.
- 12) *I. Ugi, W. Betz und K. Offermann*, *Chem. Ber.* **97**, 3008 (1964); *G. Opitz und W. Merz*, *Liebigs Ann. Chem.* **652**, 139 (1962).
- 13) *E. Oliveri-Mandala und B. Alagna*, *Gazz. Chim. Ital.* **40** (II), 441 (1910).
- 14) *Z. B. B. Crociani, P. Uguagliati und U. Belluco*, *J. Organomet. Chem.* **117**, 189 (1976).
- 15) *W. Beck, W. P. Fehlhammer, H. Bock und M. Bauder*, *Chem. Ber.* **102**, 3637 (1969).
- 16) Vermutlich ist jedoch für das Ausbleiben der Tetrazolatbildung im Falle der Azido(carben)-Komplexe weniger eine Desaktivierung der Azidgruppe durch den *trans*-Carbenliganden, als vielmehr die Schwerlöslichkeit dieser Komplexe im Reaktionsmedium verantwortlich zu machen.
- 17) $H_2(sal)_2pn$ s. Fußnote 4).
- 18) Das in freiem Zustand nur elektrophilen Reaktionen zugängliche Isonitril erfährt durch Metallkoordination eine völlige „Umpolung“ seiner Reaktivität. Auf dieser Metallaktivierung gegenüber nucleophilen Angriffen beruhen sämtliche „Carbenadditionen“ an Isonitrilkomplexe sowie die metallkatalysierten α -Additionen an Isonitrile.
- 19) Durchaus plausibel ist ein derartiger Reaktionsschritt dagegen bei der Tetrazolatbildung aus planar-quadratischen Azidokomplexen und Isonitrilen über einen fünffach koordinierten Azido(isonitril)metall-Komplex (vgl. Lit.¹⁵⁾).
- 20) ^{20a)} *P. M. Treichel, W. J. Knebel und R. W. Hess*, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 5424 (1971). – ^{20b)} *K. Bartel*, Dissertation, Univ. München 1976.
- 21) Vgl. z. B. *F. A. Cotton und C. M. Lukehart*, *Progr. Inorg. Chem.* **16**, 487 (1972).
- 22) *W. P. Fehlhammer und L. F. Dahl*, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 3370 (1972).

[153/78]